



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94116266.4

[51]Int.CI⁶

[43]公开日 1995年7月19日

H01C 7/12

[22]申请日 94.9.23

[30]优先权

[32]93.9.29 [33]JP[31]242428 / 93

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 德永英晃 若槻康男

武藤直树

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

H01C 17/30

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 可变电阻及其制造方法

[57]摘要

现有的氧化锌可变电阻的制造方法，在高温下将压型体烧成后，必须烘烤电极。本发明对此作了改进和简化，而制得的可变电阻仍具有优异的诸特性。其方法是，在主成分氧化锌中至少加入辅助成分铋和锑，铋的含量以 Bi_2O_3 计，占所有成分总量的 0.1~4.0mol%，锑的含量以 Sb_2O_3 计， Sb_2O_3 / Bi_2O_3 摩尔比 < 1.0，混合后制成压型体，在压型体的两面用 Ag 粘或 Ag-Pd 粘等形成电极，于 800~960℃ 将压型体和电极同时烧成。

权 利 要 求 书

1. 一种由可变电阻烧结体和位于该可变电阻烧结体的两面的一对电极组成的可变电阻，构成上述可变电阻烧结体的材料的主成分是氧化锌，其特征在于，构成上述可变电阻烧结体的材料的辅助成分中，至少含有铋和锑，将上述主成分和辅助成分的合计总量计为100mol%时，上述铋的含量以 Bi_2O_3 计，为0.1~4.0mol%，锑的含量以 Sb_2O_3 计，与 Bi_2O_3 的摩尔比 $(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3) \leq 1.0$ 。

2. 如权利要求1所述的可变电阻，其特征在于，还含有辅助成分硼，以 B_2O_3 计， $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

3. 如权利要求1所述的可变电阻，其特征在于，作为辅助成分，还含有铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

4. 如权利要求1所述的可变电阻，其特征在于，作为辅助成分，还含有铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.15\text{mol\%}$ 。

5. 如权利要求1所述的可变电阻，其特征在于，还含有辅助成分铝，以 Al_2O_3 计，为0.001~0.01mol%。

6. 一种由可变电阻烧结体和位于该可变电阻烧结体的两面的一对电极组成的可变电阻，构成上述可变电阻烧结体的材料的主成分是氧化锌，其特征在于，含有辅助成分铋，以 Bi_2O_3 计，为0.1~4.0mol%，作为其他辅助成分，还含有锑和磷中的至少一种，以 Sb_2O_3 和 P_2O_5 计， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \leq 1.0\text{mol\%}$ [但 P_2O_5 的含量不超过0.3mol%， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的摩尔比不超过1.0]。

7. 一种可变电阻的制造方法，其特征在于，在主成分氧化锌中，加入辅助成分铋和锑，均匀混合，用压模机等制成压型体后，

在该压型体的两面涂布电极糊，于 800~960℃ 将上述压型体和电极糊同时烧成。

8. 如权利要求 7 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，使用 Ag 糊或 Ag-Pd 糊作为电极糊。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，辅助成分铋的添加量以 Bi_2O_3 计，为 0.1 ~ 4.0 mol%，锑的添加量以 Sb_2O_3 计，与 Bi_2O_3 的摩尔比 $(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3) \leq 1.0$ 。

10. 如权利要求 7 或 8 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，还添加辅助成分硼，以 B_2O_3 计， $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.5 \text{ mol\%}$ 。

11. 如权利要求 7 或 8 所述的制造方法，其特征在于，作为辅助成分，还添加铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.5 \text{ mol\%}$ 。

12. 一种可变电阻的制造方法，其特征在于，在主成分氧化锌中添加辅助成分铋，以 Bi_2O_3 计，为 0.1 ~ 4.0 mol%，还添加锑和磷中的至少一种，以 Sb_2O_3 和 P_2O_5 计， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \leq 1.0 \text{ mol\%}$ [但 P_2O_5 的含量不超过 0.3 mol%， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的摩尔比不超过 1.0]，均匀混合后，用压模机等制成压型体，然后在该压型体的两面涂布电极糊，于 800~960℃ 将上述压型体和电极糊同时烧成。

13. 一种可变电阻的制造方法，其特征在于，在主成分氧化锌中添加辅助成分铋和锑，均匀混合，形成复数的陶瓷片后，将这些复数的陶瓷片和复数的内部电极交替重叠，并使上述内部电极交替地露出于上述陶瓷片的两端，形成叠层体，再在内部电极交替地露于上述叠层体的两端形成一对外部电极，于 800~960℃ 将上述叠层体和内部电极以及外部电极同时烧成。

14. 如权利要求 13 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，使用 Ag 糊或 Ag-Pd 糊形成一对外部电极。

15. 如权利要求 13 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，

使用 Ag 糊或 Ag—Pd 糊形成内部电极。

16. 如权利要求 13 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，铋的添加量以 Bi_2O_3 计，为 $0.1 \sim 4.0\text{mol\%}$ ，锑的添加量以 Sb_2O_3 计，与 Bi_2O_3 的摩尔比 $(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3) \leq 1.0$ 。

17. 如权利要求 13 所述的可变电阻的制造方法，其特征在于，还添加辅助成分硼，以 B_2O_3 计， $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

18. 如权利要求 13 所述的制造方法，其特征在于，作为辅助成分，还添加铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

19. 一种可变电阻的制造方法，其特征在于，在主成分氧化锌中添加辅助成分铋，以 Bi_2O_3 计，为 $0.1 \sim 4.0\text{mol\%}$ ，还添加锑和磷中的至少一种，以 Sb_2O_3 和 P_2O_5 计， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \leq 1.0\text{mol\%}$ ，但 P_2O_5 的添加量不超过 0.3mol\% ， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的摩尔比不超过 1.0，将这些成分均匀混合，形成复数的陶瓷片后，将这些复数的陶瓷片和复数的内部电极交替地重叠，并使上述内部电极交替地露出于上述陶瓷片的两端，形成叠层体，然后，在内部电极交替地露出的上述叠层体的两端形成一对外部电极，于 $800 \sim 960^\circ\text{C}$ 将上述叠层体和上述内部电极以及外部电极同时烧成。

说 明 书

可变电阻及其制造方法

本发明涉及在例如有异常过电压负荷时，用于保护电视图像接收机等电子仪器的可变电阻及其制造方法。

近年来，随着电视图像接收机等电子仪器的多功能化，其电路构成也变得更加复杂，伴随着高密度集成化的发展，对保护集成电路不受异常高电压损坏的氧化锌可变电阻的需要也日益增大。

现有氧化锌可变电阻一般系在氧化锌中加入 Ni、Co、Sb 等，制成压型体，再将其在 1150~1350℃烧成后涂布 Pt、Pd 等电极糊，进行烘烤。

但是，存在的问题是，作为可变电阻元件的辅助成分添加 Sb 时，在 800~1000℃的低温下不能烧成。

本发明的目的在于提供一种作为可变电元件的辅助成分添加 Sb 时，也可在 800~1000℃的低温烧成的可变电阻及其制造方法。

为达到上述目的，本发明的可变电阻由可变电阻烧结体和位于可变电阻烧结体两面的一对电极组成，构成上述可变电阻烧结体的材料的主成分为氧化锌，辅助成分中至少含有铋和锑，上述主成分和辅助成分的合计总量计作 100mol% 时，使铋的含量以 Bi_2O_3 计，为 0.1~4.0mol%，锑的含量以 Sb_2O_3 计，与 Bi_2O_3 的摩尔比 $(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3) \leq 1.0$ 。

本发明的可变电阻中，作为辅助成分，还含有硼，以 B_2O_3 计， $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

而且，本发明的可变电阻中，作为辅助成分，还含有铅、锗和锡中的至少一种，以 $\text{PbO}、\text{GeO}_2$ 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq$

0.5mol%。

再有，本发明的可变电阻中，作为辅助成分，还含有铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.15\text{mol\%}$ 。

此外，本发明的可变电阻中，作为辅助成分，还含有铝，以 Al_2O_3 计，为 $0.001 \sim 0.01\text{mol\%}$ 。

本发明的可变电阻的辅助成分中，至少含有铋，以 Bi_2O_3 计，为 $0.1 \sim 4.0\text{mol\%}$ ，另外，作为其他辅助成分，还至少含有锑和磷中的一种，以 Sb_2O_3 和 P_2O_5 计， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \leq 1.0\text{mol\%}$ 。[但 P_2O_5 的含量不超过 0.3mol\% ， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的摩尔比不超过 1.0]。

在本发明中，在主成分氧化锌中，加入辅助成分铋和锑，均匀混合，用压模机等制成压型体后，在压型体的两面涂布电极糊，然后，在 $800 \sim 960^\circ\text{C}$ 的温度，将上述压型体和电极糊同时烧成。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，使用 Ag 糊或 Ag-Pd 糊作为电极糊。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，作为辅助成分，添加铋，以 Bi_2O_3 计，为 $0.1 \sim 4.0\text{mol\%}$ ，添加锑，以 Sb_2O_3 计，与 Bi_2O_3 的摩尔比 $(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3) \leq 1.0$ 。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，作为辅助成分，还添加硼，以 B_2O_3 计， $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，作为辅助成分，还添加铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

在本发明中，在主成分氧化锌中，添加辅助成分铋，以 Bi_2O_3 计，为 $0.1 \sim 4.0\text{mol\%}$ ，还添加锑和磷中的至少一种，以 Sb_2O_3 和 P_2O_5 计， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \leq 1.0\text{mol\%}$ [但 P_2

0.3mol%， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 摩尔比不超过 1.0)，均匀混合后，用压模机等制成压型体，再在压型体的两面涂布电极糊，然后，在 800~960℃ 的温度，将上述压型体和电极糊同时烧成。

另外，在本发明中，在主成分氧化锌中加入辅助成分铋和锑，均匀混合后，制成复数的陶瓷片，再将这些复数的陶瓷片和复数的内部电极交替重叠，并使上述内部电极交替地露出于上述陶瓷片的两端，形成叠层体，接着，在内部电极交替地露出的上述叠层体的两端形成一对外部电极，然后，在 800~960℃ 的温度，将上述叠层体和内部电极以及外部电极同时烧成。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，使用 Ag 糊或 Ag-Pd 糊作为一对外部电极。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，使用 Ag 糊或 Ag-Pd 糊作为内部电极。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，添加铋，以 Bi_2O_3 计，为 0.1~4.0mol%，添加锑，以 Sb_2O_3 计，与 Bi_2O_3 的摩尔比 $(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3) \leq 1.0$ 。

在本发明的可变电阻的制造工艺中，作为辅助成分，还加入硼，以 B_2O_3 计， $\text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

在本发明的叠层型可变电阻的制造工艺中，作为辅助成分还添加铅、锗和锡中的至少一种，以 PbO 、 GeO_2 和 SnO_2 计， $(\text{PbO} + \text{GeO}_2 + \text{SnO}_2) \leq 0.5\text{mol\%}$ 。

而且，在本发明中，在主成分氧化锌中加入辅助成分铋，以 Bi_2O_3 计，为 0.1~4.0mol%，还添加锑和磷中的至少一种，以 Sb_2O_3 和 P_2O_5 计， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) \leq 1.0\text{mol\%}$ ，且 P_2O_5 的添加量不超过 0.3mol%， $(\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的摩尔比不超过 1.0。将这些成分均匀混合，制成复数的陶瓷片后，再将这些复数的陶瓷片和复数的内部电极交替重叠，并使上述内部电极交替地露出于上述陶瓷

数的内部电极交替重叠，并使上述内部电极交替地露出于上述陶瓷片的两端，形成叠层体，接着，在内部电极交替地露出的上述叠层体的两端，形成一对外部电极，然后，在800~960℃的温度，将上述叠层体和内部电极、外部电极同时烧成。

因此，根据本发明的构成，可在比现有的可变电阻低的温度烧成，其结果，可将可变电阻压型体和电极等一体地同时烧成，而不需要电极的烘烤工艺，从而提高生产效率，另外，由于在低温烧成，可减少热能消耗。而且，由于烧成时的压型体和电极等的收缩率相同，从而使电极和压型体的密合性增加，并具有信赖性良好的诸特性。此外，由于含有辅助成分磷或硼，可变电阻的烧结性提高，耐电压冲击的特性和高温负荷寿命等特性也得到提高。

图1表示本发明的一实施例中可变电阻的结构的截面图

图2表示本发明的一实施例中可变电阻元件的 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol比)与烧结体密度的关系的特性图

图3表示本发明的一实施例中烧成温度与可变电阻元件的烧结体密度的关系的特性图

图4表示本发明的一实施例中可变电阻元件的 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol比)与可变电阻特征值($V_{1mA}/V_{10\mu A}$)的关系的特性图

图5表示本发明的一实施例中可变电阻元件的 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol比)与可变电阻特征值(V_{25A}/V_{1mA})的关系的特性图

图6表示本发明的一实施例中添加磷时的 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol比)与可变电阻特征值(V_{25A}/V_{1mA})的关系的特性图

图7表示本发明的一实施例中叠层型可变电阻结构的截面图

下面，详细说明本发明的第1实施例。

首先，在主成分 ZnO 中，添加作为辅助成分的 Bi_2O_3 (1.0~4.0mol%)、 Co_2O_3 (0.5mol%)、 MnO_2 (0.15mol%)、 Sb_2O_3 (0~4.5mol%)和 Al_2O_3 (0.005mol%)，调合陶瓷材料，将其混合，接

cm² 的压力，制成如图 1 所示的直径 10mm、厚 1.2mm 的圆板状压型体。在该压型体的表面和里面，涂布由 Ag 粉末和有机载体组成的电极糊，在 750~960℃烧成，制成由可变电阻元件 1 和电极 2a、2b 组成的可变电阻。

该可变电阻元件 1 在烧成温度 900℃时，其 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol 比) 与可变电阻元件 1 的烧结体密度的关系示于图 2。这里，可变电阻元件 1 的烧结体密度系表示烧结性的程度。图 2 中的(1)~(4)分别表示 Bi_2O_3 为 0.1、1.0、2.0、4.0 mol% 时可变电阻元件 1 的烧结体密度。

如图 2 所示，添加 Sb_2O_3 后，开始，可变电阻元件 1 的烧结体密度减少，当 Sb_2O_3 的添加量增加至 $Sb_2O_3/Bi_2O_3=0.5$ 时，烧结体密度达到最高值，甚后，继续添加 Sb_2O_3 ，烧结体密度又开始减少。下面，将变换 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol 比) 时烧成温度与可变电阻元件 1 的烧结体密度的关系示于图 3。这里， Bi_2O_3 的添加量为 1.0 mol%。图 3 中的(5)~(9)分别表示 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol 比) 为 0.1、0.25、0.5、1.0、2.0 时烧结体密度与各烧成温度的关系。从图 3 可知，当 $Sb_2O_3/Bi_2O_3=0.5$ 时，从 750℃附近开始，可变电阻元件 1 的密度保持一定，烧结良好。 Sb_2O_3/Bi_2O_3 比增至 1.0 或 2.0 时，可变电阻元件 1 的密度变化显著，即使在 850℃，烧结也未充分完成。下面，将在 900℃烧成了的试样的 Sb_2O_3/Bi_2O_3 (mol 比) 与可变电阻特性的关系示于图 4 和图 5。这里，图 4 中所示的电压比为了解非线性程度的指数，系电流为 10μA 时的电压与 1mA 时的电压之比。图 5 中的极限电压比为表示高电压区的可变电阻特性的指数，系通过冲击电流（这里设为 25A）时的电压(V_{25A})与 1mA 时的电压之比。图 4 中的(10)~(13)分别表示 Bi_2O_3 为 0.1、1.0、2.0、4.0 mol% 时，图 5 中的(14)~(17)分别表示 Bi_2O_3 为 0.1、1.0、2.0、4.0 mol% 时的电压比。如图 4 和 5 所示， $Sb_2O_3/Bi_2O_3=0.5$ 时，电压比、极限电压比

压比。如图 4 和 5 所示, $Sb_2O_3/Bi_2O_3=0.5$ 时, 电压比、极限电压比都显示最佳值。

由上述试验结果可知, $Sb_2O_3/Bi_2O_3 \leq 1.0$ (mol 比) 时, 烧结在 750~960℃ 完成, $Sb_2O_3/Bi_2O_3=0.5$ 时, 可变电阻元件 1 的密度达到添加有锑时的最高值, 即烧结性显示最佳效果, 并且电压比特性和极限电压比特性皆显示最佳值。

实施例 2

下面, 详细说明本发明的第二实施例

在主成分 ZnO 中添加辅助成分 Bi_2O_3 (1.0mol%)、 Co_2O_3 (0.5mol%)、 MnO_2 (0.15mol%)、 Sb_2O_3 (0~1.0mol%)、 Al_2O_3 (0.005mol%) 和 P_2O_5 (0~1.0mol%), 烧成温度为 900℃, 按与实施例 1 同样的方法, 制得可变电阻。

将添加 0.5mol% Sb_2O_3 时可变电阻元件 1 诸特性与 P_2O_5 的添加量的关系示于表 1。

表 1

P_2O_5 (mol%)	密度 (g/cm^3)	$V_{1mA}/$ $V 10\mu A$	耐冲击值 (A)
0	5.25	1.10	1000
0.05	5.28	1.09	1500
0.1	5.30	1.08	2000
0.3	5.30	1.15	2000
0.5	5.39	1.23	2000
1.0	5.39	1.50	1500

这里,冲击电流波形为 $8 \times 20\mu\text{s}$ 。如表1所示,添加 P_2O_5 后,可变电阻元件1的密度增加,耐冲击值特性提高。但是, P_2O_5 的添加量超过一定值后,电压比特性变差。因此,可在 $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 0.3(\text{mol}\%)$ 的范围内添加 P_2O_5 ,以提高耐冲击值特性而不影响可变电阻的其他特性。下面,将添加0、0.05、0.1、0.3和1.0($\text{mol}\%$) P_2O_5 时的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{mol比})$ 与极限电压比特性($V_{25\text{A}}/V_{1\text{mA}}$)的关系示于图6。图6中的(18)~(22)分别表示添加的 P_2O_5 量为0、0.05、0.1、0.3、1.0mol%时的极限电压比特性。如图6所示,增加 P_2O_5 的添加量,极限电压比特性的最佳值向 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{mol比})$ 小的一侧偏移[即极限电压比特性的最佳值出现在 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{mol比})$ 小的一侧]。由上述试验结果和Sb与P系同族元素这一关系出发,可以知道,当P的添加量在一定程度的范围内时,会显示与Sb同样的效果。因此,以P代替Sb,可提高可变电阻元件1的烧结性和耐冲击值特性。

实施例3

下面详细说明本发明的第3实施例。

在主成分 ZnO 中添加辅助成分 $\text{Bi}_2\text{O}_3(1.0\text{mol}\%)$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3(0.5\text{mol}\%)$ 、 $\text{MnO}_2(0.15\text{mol}\%)$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3(0.5\text{mol}\%)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0.005\text{mol}\%)$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3(0\sim 1.0\text{mol}\%)$,烧成温度为 900°C ,按与实施例1相同的方法制得可变电阻。

将可变电阻的诸特性与 B_2O_3 添加量的关系示于表2。

表 2

B_2O_3 (mol%)	密度 (g/cm ³)	高温负荷寿命特性	
		V_{1mA} 变化率 (%) (正方向)	V_{25A}/V_{1mA}
0	5.25	20	1.33
0.01	5.26	10	1.33
0.05	5.27	3	1.34
0.1	5.30	2	1.35
0.5	5.35	5	1.36
1.0	5.37	5	1.38

表 2 中所示的高温负荷寿命特性系在 125°C、外加 100% 的可变电阻电压的状态下，经过 1.00 小时后，通过对可变电阻电压的变化率进行评价而得。如表 2 所示，添加 B_2O_3 后，可见高温负荷寿命特性提高。可以认为这是由于添加了 B_2O_3 后提高了烧结性而伴随出现的效果，意味着可以得到与现有的添加玻璃料时的效果同样的效果，使添加玻璃料的必要性减小了。但是，随着 B_2O_3 的添加量增加，极限电压比变差。

实施例 4

下面，详细说明本发明的第 4 实施例。

在主成分 ZnO 中添加辅助成分 Bi_2O_3 (1.0mol%)、 Co_2O_3 (0.5mol%)、 MnO_2 (0.15mol%)、 Sb_2O_3 (0.5mol%)、 Pb (0 ~ 0.1mol%)、 GeO_2 (0 ~ 0.1mol%)、 SnO_2 (0 ~ 0.1mol%) 和 Al_2O_3 (0.005mol%)，烧成温度为 900°C，按与实施例 1 同样的方法，制得可变电阻。

由此制得的可变电阻的耐冲击电流值特性示于表 3。

表 3

PbO...0(mol%)		PbO...0.05(mol%)				PbO...0.1(mol%)			
		GeO ₂ (mol%)	SnO ₂ (mol%)						
0	(正)-3 (负)-15 (%)	(正)0 (负)-8 (%)	O	(正)+2 (负)-3 (%)	(正)-2 (负)-9 (%)	(正)0 (负)-2 (%)	O	(正)0 (负)-3 (%)	(正)-2 (负)-6 (%)
	(正)0 (负)-7 (%)	(正)+2 (负)-2 (%)	0.05	(正)+1 (负)-3 (%)	(正)0 (负)-3 (%)	(正)-1 (负)-2 (%)	0.05	(正)0 (负)-3 (%)	(正)-1 (负)-5 (%)
0.1	(正)+1 (负)-3 (%)	(正)0 (负)-4 (%)	0.1	(正)+1 (负)-7 (%)	(正)-2 (负)-6 (%)	(正)-3 (负)-7 (%)	0.1	(正)-1 (负)-5 (%)	(正)-3 (负)-10 (%)
	(正)0 (负)-3 (%)	(正)-4 (负)-7 (%)						(正)-3 (负)-15 (%)	(正)-3 (负)-15 (%)

用于表 3 所示实验的冲击电流为 1000A, 根据可变电阻电压的变化率对耐冲击电流值特性进行评价。表中所示(正)、(负)分别表示正、负方向的变化率。如表 3 所示, 耐冲击电流值特性与 Pb、Ge、Sn 的组合无关, 在这些添加物的总量小于 0.15mol% 时, 都显示良好的倾向。

实施例 5

下面, 详细说明本发明的第 5 实施例。

将以低温烧成为特征的本实施例、具有与本实施例同一组成的材料在高温烧成的现有例 1 以及具有现有组成的材料在低温烧成的现有例 2, 分别示于表 4。

表 4

	组成 (mol%)		
	本实施例	现有例 1	现有例 2
ZnO	97.655	97.655	98.345
Bi ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0
Co ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
MnO ₂	0.15	0.15	0.15
Sb ₂ O ₃	0.5	0.5	—
Al ₂ O ₃	0.005	0.005	0.005
P ₂ O ₅	0.05	0.05	—
B ₂ O ₃	0.05	0.05	—
PbO	0.03	0.03	—
GeO ₂	0.03	0.03	—
SnO ₂	0.03	0.03	—

这里, 本实施例和现有例 1 的组成系在实施例 1~4 中试验过的多个组成中认为是最佳的组成。对表 4 所示组成的试料, 低温烧

成时烧成温度设为 900℃、高温烧成时，烧成温度设为 1200℃，按与实施例 1 同样的方法制得可变电阻。

由此制得的可变电阻的诸特性示于表 5

表 5

	本实施例	现有例 1	现有例 2
V_{1mA}	200	180	110
$V_{1mA}/V_{10\mu A}$	1.07	1.08	1.56
V_{25A}/V_{1mA}	1.36	1.36	1.79
耐冲击值(A)	2000	2000	500
高温负荷寿命特性 变化率(%)负方向	5	5	35

由表 5 所示结果可知，本实施例显示出不亚于现有例 1、且远优于现有例 2 的特性。

实施例 6

下面说明本发明的第 6 实施例。

图 7 为本发明的一实施例中叠层型可变电阻的截面图。

首先，在主成分 ZnO 中添加辅助成分 Bi_2O_3 (1.0mol%)、 Co_2O_3 (0.5mol%)、 MnO_2 (0.15mol%)、 Sb_2O_3 (0.5mol%)、 GeO_2 (0.05mol%)、 Al_2O_3 (0.005mol%)、 B_2O_3 (0.05mol%) 和 P_2O_5 (0.05mol%)，再加入可塑材料和有机溶剂，进行混合。将该混合物用刮片法制成 30~40 μm 厚的生薄片后，将该生薄片叠层，制成陶瓷片 3。

在该陶瓷片 3 的表涂布由 Ag 粉末和有机载体组成的电极糊，

形成内部电极 4a 和 4b。将在由此而形成的表面上具有内部电极 4a 或 4b 的复数的陶瓷片 3 交替重叠，形成叠层体，在叠层体的两端面，涂布上述电极糊，形成外部电极 5a 和 5b，并使它们分别与内部电极 4a 或 4b 作电连接。

将上述制品在 900℃烧成后，于 70℃在具有 pH4~5 的氢离子浓度的硫酸镍水溶液中，对外部电极 5a、5b 的表面非电解电镀 5~10 分钟。然后，在具有 pH6~7 的氢离子浓度的无氟溶液中非电解电镀 1~2 分钟，制得叠层型可变电阻。

本实施例的叠层型可变电阻和现有的叠层型可变电阻的诸特性示于表 6。

表 6

	本实施例	现有例
V_{1mA}	40.0	40.0
$V_{1mA}/V_{10\mu A}$	1.09	1.10
V_{5A}/V_{1mA}	1.33	1.35
耐冲击值 (A)	500	500
高温负荷寿命特性 变化率(%)负方向	5	5

这里，现有的叠层型可变电阻系在有与本实施例相同组成的陶瓷片表面，用由 Pt 粉末和有机载体组成的电极糊形成内部电极 4a 和 4b，然后将这些陶瓷片交替重叠，形成叠层体，于 1200℃烧成后，用上述电极糊形成外部电极 5a 和 5b，再在 800℃烘烤而形成的。

从表 6 明显可知，尽管降低了烧成温度，本实施例的叠层型可变电阻显示出不亚于现有例的叠层型可变电阻的诸特性。

接着，用表 4 所示的本实施例和现有例 2 的二种组成，形成陶瓷片 3，按与实施例 6 相同的方法，分别制得叠层型可变电阻。

对这些可变电阻的诸特性进行测定，结果示于表 7。

表 7

	本实施例	现有例
V_{1mA}	40.0	25.0
$V_{1mA}/V_{10\mu A}$	1.08	1.45
V_{5A}/V_{1mA}	1.32	1.75
耐冲击值 (A)	500	100
高温负荷寿命特性 变化率(%)负方向	5	35

从表 7 明显可知，本实施例的可变电阻的诸特性远优于现有例的可变电阻。

实施例 7

下面说明本发明的第 7 实施例

在主成分 ZnO 中添加辅助成分 Bi_2O_3 (0.50mol%)、 Co_2O_3 (0.5mol%)、 MnO_2 (0.15mol%)、 Sb_2O_3 (0.25mol%)、 NiO (0.25mol%)、 GeO_2 (0.05mol%)、 Al_2O_3 (0.005mol%) 和 B_2O_3 (0.05mol%)，在烧成温度 930℃，按与实施例 1 同样的方法，制得如图 1 所示的可变电阻。如此制得的可变电阻的诸特性示于表 8。

表 8

	本实施例 1	现有例 1
烧结体 密度 (g/cm ³)	5.36	5.40
V _{1mA} (V)	335	170
V _{1mA} /V _{10μA}	1.15	1.23
V _{25A} /V _{1mA}	1.36	1.52
冲击电流 V _{1mA} 变化率 (正方向外加 2000A) (%)	-3.9	-52.3
温度特性 (125°C) V _{1mA} 变化率	0.4	-15.3

这里，现有例系在主成分 ZnO 中添加辅助成分 Bi₂O₃ (0.50mol%)、Co₂O₃ (0.5mol%)、MnO₂ (0.15mol%)、NiO (0.25mol%)、GeO₂ (0.05mol%)、Al₂O₃ (0.005mol%) 和 B₂O₃ (0.05mol%)，按与本实施例同样的方法制得。从表 8 明显可知，本实施例的可变电阻的极限电压特性、耐冲击值特性和温度特性优于现有例的可变电阻。

而且，本实施例中，Sb₂O₃/Bi₂O₃=0.5 (mol% 比)，该组成的可变电阻具有最佳特性。

此外，本发明的可变电阻，由于可变电阻元件和电极可以同时烧成，因而，与现有产品相比，电极和可变电阻元件的密合性增加，可以提高可变电阻诸特性。这是由于烧成时可变电阻元件和电极的收缩率相同。

还有，在本发明中，可变电阻元件的组成相同时，可变电阻的

烧成温度越低，可变电阻电压越高。

再有，如在低温下长时间烧成，可变电阻元件的密度增大，但诸特性趋于低下。

另外，在本实施例中，形成电极时，使用了 Ag，使用 Ag—Pd 也可以。

说 明 书 附 图

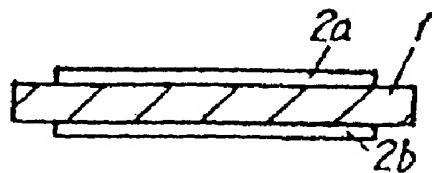


图 1

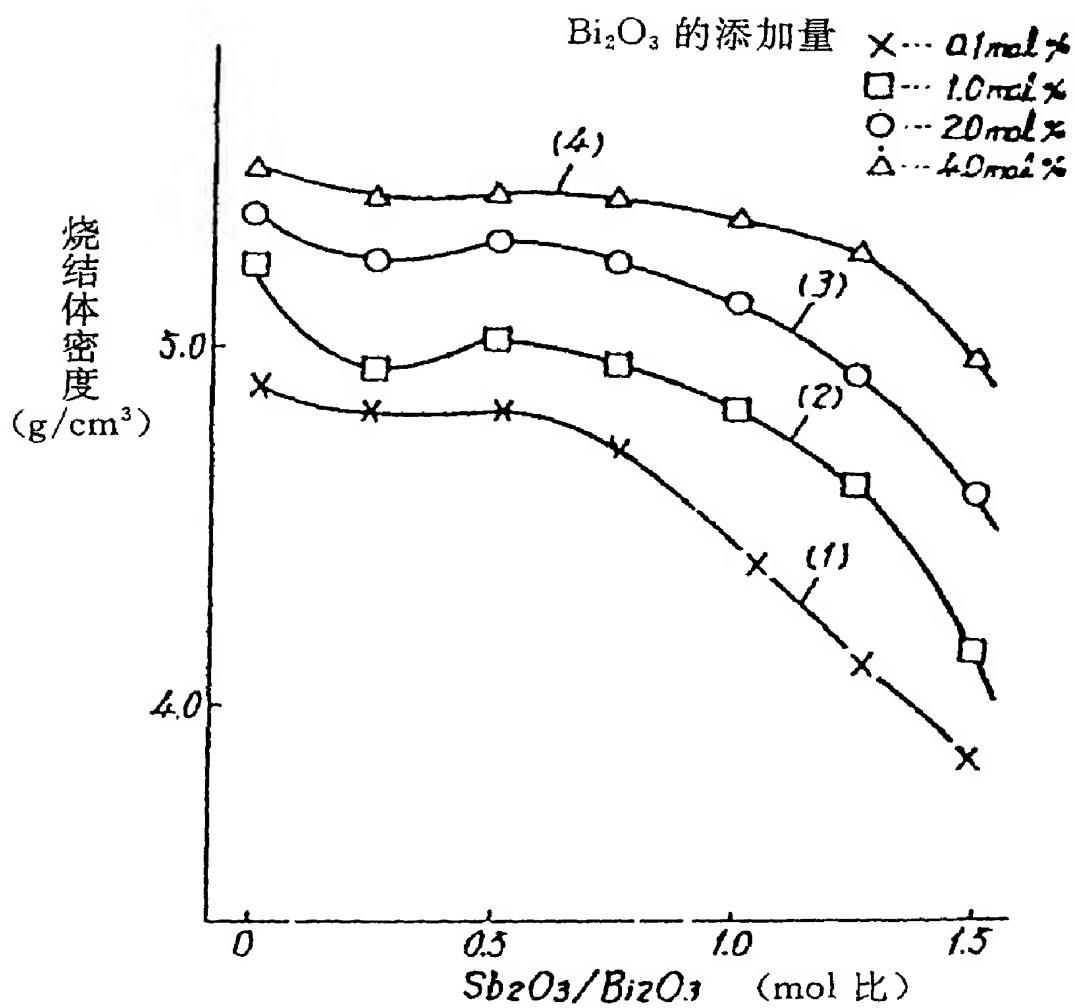


图 2

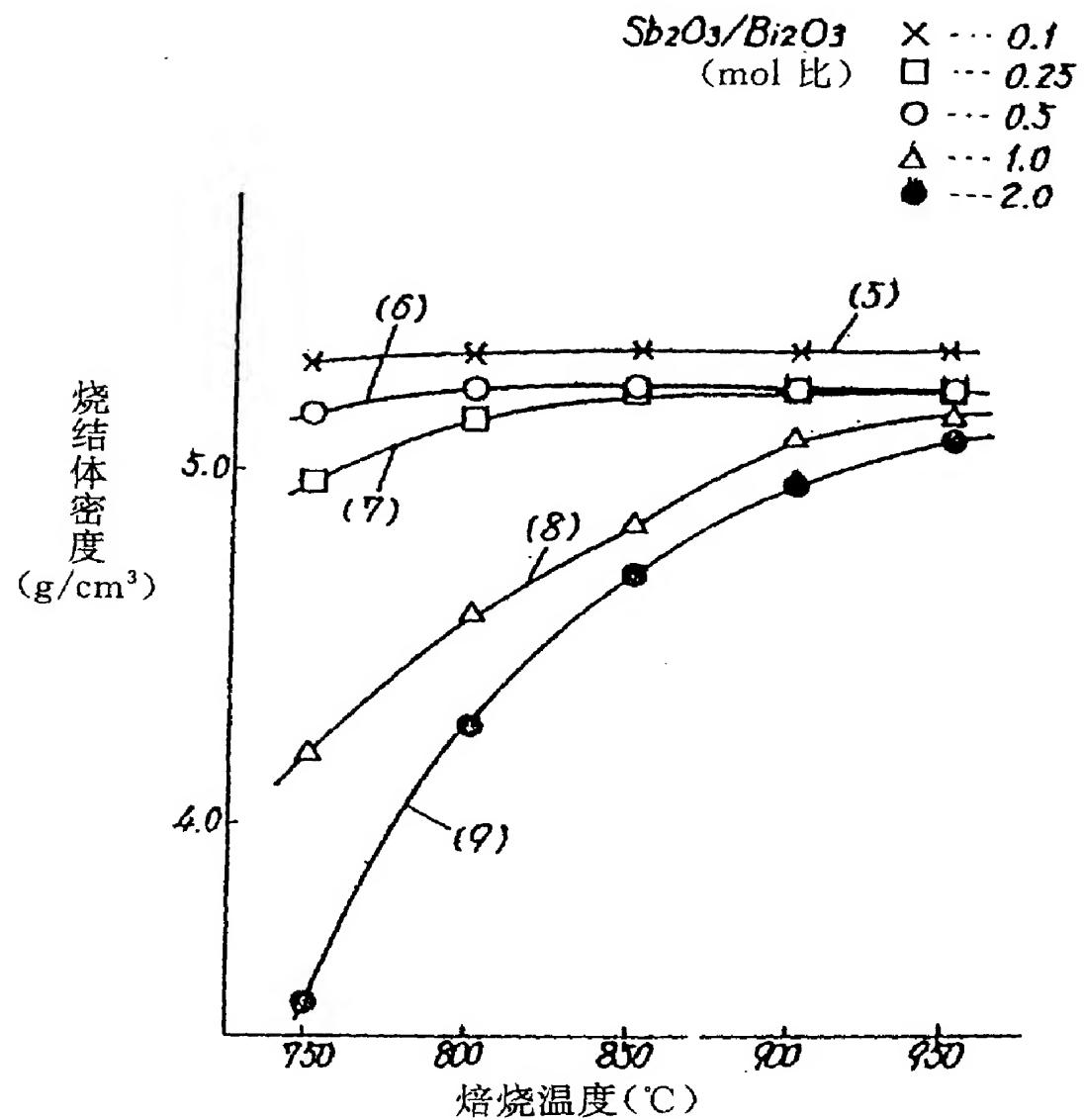


图 3

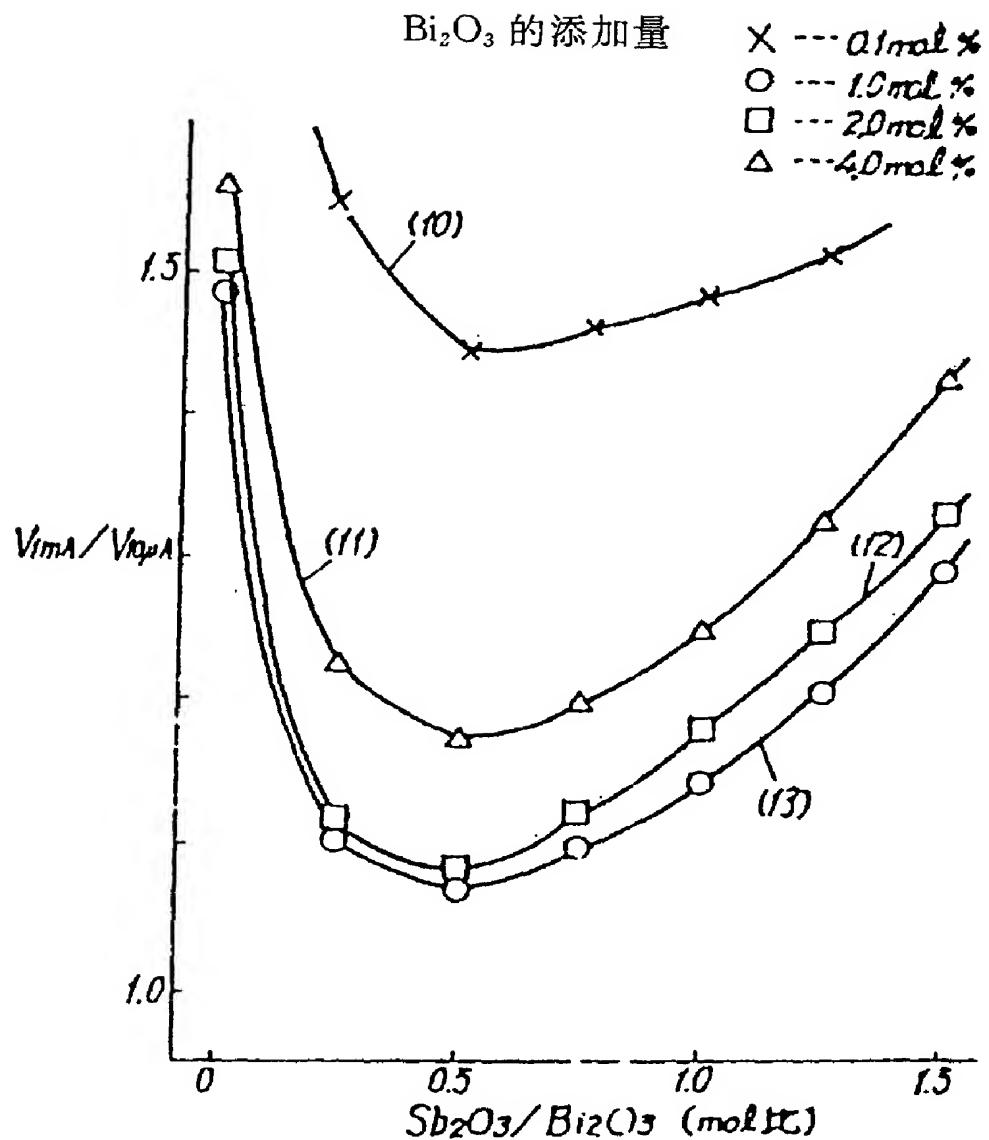


图 4

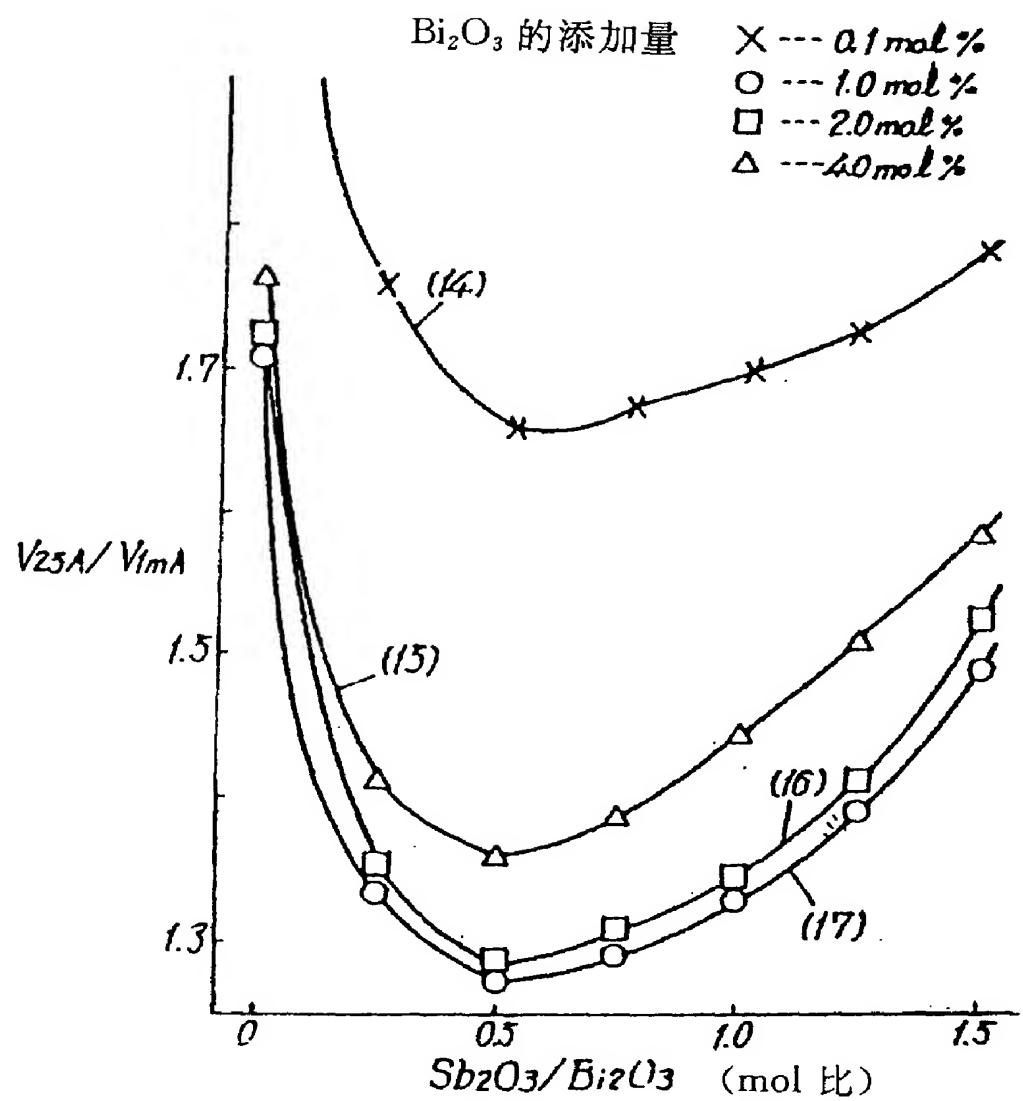


图 5

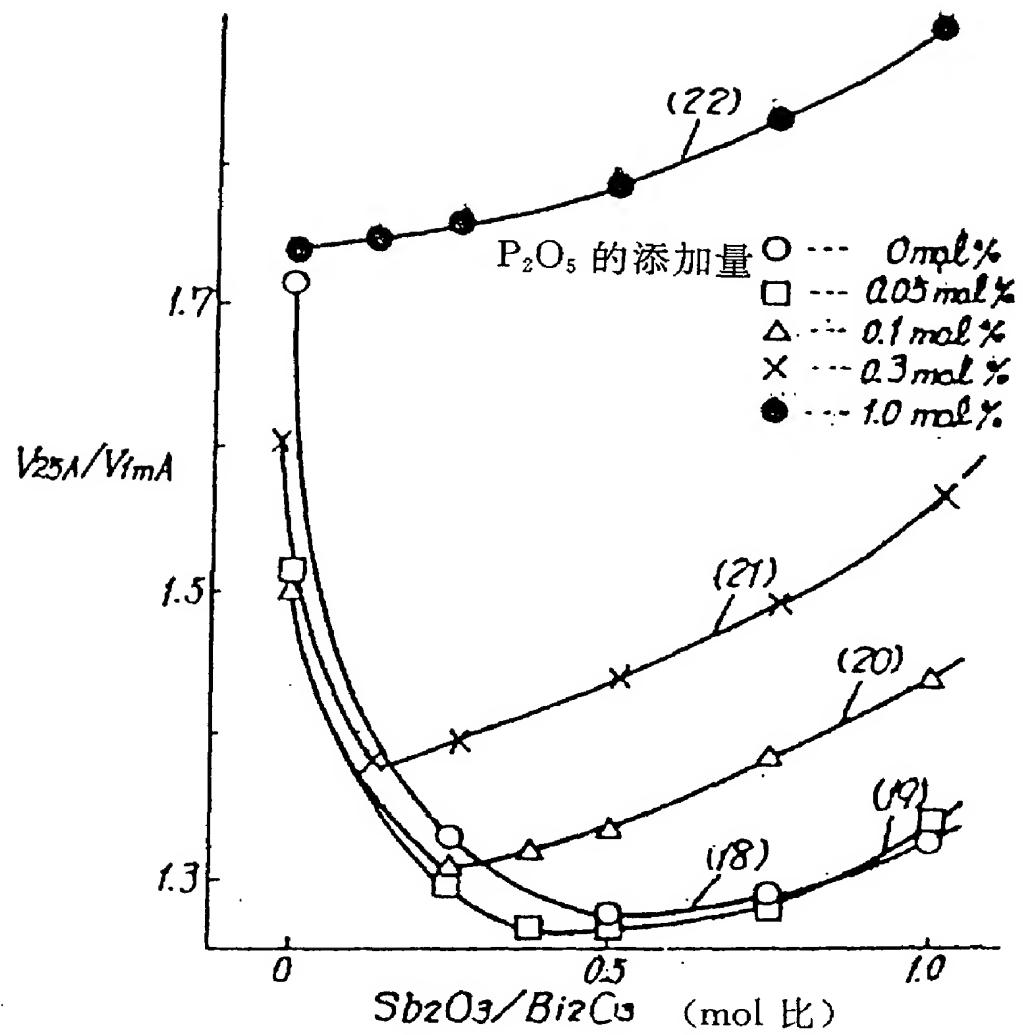


图 6

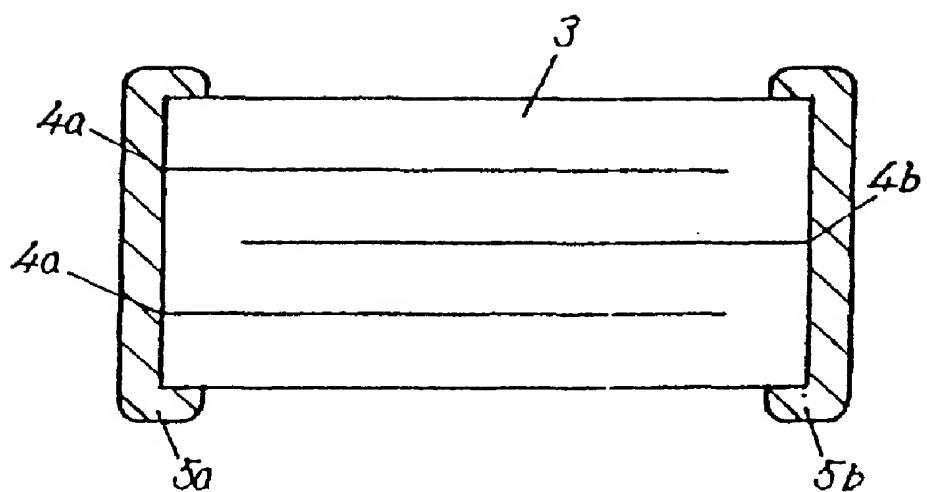


图 7